

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-43977

(P2001-43977A)

(43)公開日 平成13年2月16日(2001.2.16)

| | | | |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマート*(参考) |
| H 0 5 B 33/22 | | H 0 5 B 33/22 | A 3 K 0 0 7 |
| | | | C |
| 33/14 | | 33/14 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-156224

(22)出願日 平成11年6月3日(1999.6.3)

(31)優先権主張番号 特願平11-148797

(32)優先日 平成11年5月27日(1999.5.27)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB04 AB06 AB13 AB14

AB18 BB01 BB04 BB06 CA00

CA01 CA02 CA04 CB01 DA00

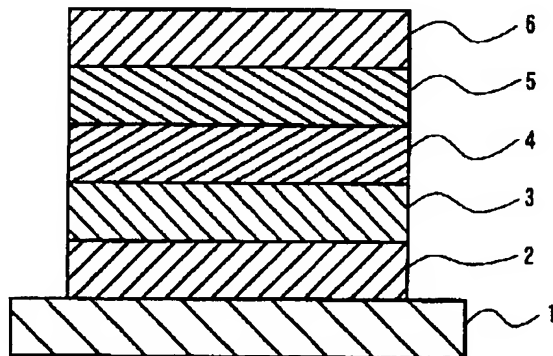
DB03 EC00 FA01 FA03

(54)【発明の名称】 発光ダイオード

(57)【要約】

【課題】 比較的容易に大面積の表示装置を構成することができ、薄型、長寿命、低コストで、フルカラーのディスプレイにも対応可能な発光ダイオードを実現する。

【解決手段】 陽電極と陰電極と、これらの電極間に少なくともエレクトロルミネッセンスを生じる無機発光層を有し、前記無機発光層と陰電極の間には、ホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子輸送層を有し、前記無機発光層と陽電極との間には無機ホール輸送層を有し、この無機ホール輸送層は電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール輸送層である構成の発光ダイオードとした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽電極と陰電極と、これらの電極間に少なくともエレクトロルミネッセンスを生じる無機発光層を有し、

前記無機発光層と陰電極の間には、ホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子注入輸送層を有し、

前記無機発光層と陽電極との間には無機ホール注入輸送層を有し、

この無機ホール注入輸送層は電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層である発光ダイオード。

【請求項2】 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有する請求項1の発光ダイオード。

【請求項3】 前記第2成分は、Zn, Sn, V, Ru, SmおよびInから選択される1種以上の元素である請求項1または2の発光ダイオード。

【請求項4】 前記アルカリ金属元素は、Li, Na, K, Rb, CsおよびFrの1種以上であり、アルカリ土類金属元素は、Mg, CaおよびSrの1種以上であり、ランタノイド系元素はLaおよびCeから選択される1種以上を有する請求項1～3のいずれかの発光ダイオード。

【請求項5】 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1～4のいずれかの発光ダイオード。

【請求項6】 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第2成分を全成分に対して、0.2～40 mol%含有する請求項1～5のいずれかの発光ダイオード。

【請求項7】 前記高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚は、0.2～30nmである請求項1～6のいずれかの発光ダイオード。

【請求項8】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1～7のいずれかの発光ダイオード。

【請求項9】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する請求項1～8のいずれかの発光ダイオード。

【請求項10】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、この主成分を $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$ 、
 $1.7 \leq y \leq 2.2$

であり、

さらに、仕事関数4.5eV以上の金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する請求項1～9のいずれかの発光ダイオード。

【請求項11】 前記金属は、Au, Cu, Fe, Ni, Ru, Sn, Cr, Ir, Nb, Pt, W, Mo, Ta, PdおよびCoのいずれか1種以上である請求項10の発光ダイオード。

【請求項12】 前記金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物の含有量は、0.2～40 mol%である請求項10または11の発光ダイオード。

【請求項13】 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0.2～100nmである請求項1～12のいずれかの発光ダイオード。

【請求項14】 前記無機ホール注入輸送層は、無機絶縁性ホール注入輸送層であって、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、

主成分の平均組成を、
 $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ と表したとき
 $0 \leq x \leq 1$

$1.7 \leq y \leq 1.99$

である請求項1の発光ダイオード。

【請求項15】 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚は、0.1～3nmである請求項14の発光ダイオード。

【請求項16】 前記無機発光層は、硫化ストロンチウムとセシウムとを含有する請求項1～15のいずれかの発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LED (Light Emitting Diode) 素子に関し、詳しくは、一対の電極間にある無機蛍光体を発光させる素子の無機薄膜構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の発光デバイスの進展は、著しい。とくに、以下の2つの研究開発が活性化している。第一に、半導体pn接合による電子とホールの注入再結合発光を基本原理とするLED (発光ダイオード) およびLD (レーザーダイオード) に関するものである。第二に、発光層となる有機薄膜を電子輸送性およびホール輸送性有機物質等とともに積層させ、半導体pn接合に類似の電子とホールの注入発光再結合を基本原理とする有機EL素子に関するものである。

【0003】上記LED、LDについては、古くから研究されていたが、近年になって、GaN系、ZnSe系の研究が進み、例えば日経エレクトロニクスno.674、p.79(1996)に示されるように、これら窒化物半導体層の積

層構造を含み、青色、緑色等の短い波長の光を発光するLEDがすでに開発されている。現在では試験的ながらLDに関するものも報告されている。LED、LDの開発において、長期にわたる時間を要した理由は、GaN、ZnSeなどワイドギャップ半導体材料では、n型の半導体は得られるものの、p型の半導体化が不可能であったためである。最近になって、その結晶成長技術の進歩によりp型化が報告され、LEDが可能になり、さらにはLDと急速な進展をみせた。

【0004】しかしながら、LED、LD等は面発光デバイスとしての応用が困難であり、たとえ面発光デバイスを構成したとしても高価なものとなってしまう、価格面でも不利である。また、青色デバイスの量産においては、結晶成長条件や装置、使用する単結晶基板など赤色LEDなどに比べるとコストが大きな問題となっている。現状、青色デバイスのコストが1/2になれば市場が5倍になるといわれ、従来技術に対する低価格化と歩留まり改善が急務である。

【0005】一方、有機ELにおいては、ガラス上に大面積で素子を形成できるため、ディスプレイ用に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITOなどの透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール注入輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq3材からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

【0006】これまでに報告されている素子構造としては、ホール注入電極及び電子注入電極の間に1層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては、2層構造あるいは3層構造がある。

【0007】しかし、いずれの構造のものも、電極材料の一方（通常、電子注入側）に不安定な低仕事関数の金属材料を使用しなければならず、素子寿命や発光効率、製造の容易性および製造コスト、取り扱いの容易さ等の面で満足しうるものは得られていない。

【0008】一方、エレクトロルミネッセンス（EL）は、誘電体間にサンドイッチ状に挟んだ薄い蛍光体を用いる発光素子であり、無機材料の取り扱いの容易さと、視野角の広さ、素子寿命の長さ等の特徴を有し、今後の開発が期待されている。

【0009】しかしながら、ELで使用される蛍光物質の発光波長が限られているため、素子の発光波長帯には限りがあり、フルカラーのディスプレイや、特定の色彩が得られない等といった問題を有していた。また、無機蛍光材料は十分な発光効率を得ることが難しく、素子の発光輝度を高めたり、消費電力の低減を図る上で大きな障害となっていた。更に、蛍光体の調整が難しく、微妙な色彩の表現や、大盤のディスプレイへの対応を困難にしていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、比較的容易に大面積の表示装置を構成することができ、薄型、長寿命、低コストで、フルカラーのディスプレイにも対応可能な発光ダイオードを実現することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 陽電極と陰電極と、これらの電極間に少なくともエレクトロルミネッセンスを生じる無機発光層を有し、前記無機発光層と陰電極の間には、ホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子注入輸送層を有し、前記無機発光層と陽電極との間には無機ホール注入輸送層を有し、この無機ホール注入輸送層は電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層である発光ダイオード。

(2) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有する上記

(1)の発光ダイオード。

(3) 前記第2成分は、Zn、Sn、V、Ru、SmおよびInから選択される1種以上の元素である上記

(1)または(2)の発光ダイオード。

(4) 前記アルカリ金属元素は、Li、Na、K、Rb、CsおよびFrの1種以上であり、アルカリ土類金属元素は、Mg、CaおよびSrの1種以上であり、ランタノイド系元素はLaおよびCeから選択される1種以上を有する上記(1)～(3)のいずれかの発光ダイオード。

(5) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である上記(1)～(4)のいずれかの発光ダイオード。

(6) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層は、第2成分を全成分に対して、0.2～40mol%含有する上記

(1)～(5)のいずれかの発光ダイオード。

(7) 前記高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚は、0.2～30nmである上記(1)～(6)のいずれかの発光ダイオード。

(8) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、抵抗率が $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ である上記(1)～(7)のいずれかの発光ダイオード。

(9) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、金属および/または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する上記(1)～(8)のいずれかの発光ダイオード。

【0012】(10) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物

を主成分とし、この主成分を $(Si_{1-x}Ge_x)_O_y$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$ 、

$1.7 \leq y \leq 2.2$

であり、さらに、仕事関数4.5eV以上の金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物のいずれか1種以上を含有する上記(1)～(9)のいずれかの発光ダイオード。

(11) 前記金属は、Au、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種以上である上記(10)の発光ダイオード。

(12) 前記金属および／または金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物の含有量は、0.2～40 mol%である上記(10)または(11)の発光ダイオード。

(13) 前記高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚は、0.2～100nmである上記(1)～(12)のいずれかの発光ダイオード。

(14) 前記無機ホール注入輸送層は、無機絶縁性ホール注入輸送層であって、シリコンおよび／またはゲルマニウムの酸化物を主成分とし、主成分の平均組成を、 $(Si_{1-x}Ge_x)_O_y$ と表したとき

$0 \leq x \leq 1$

$1.7 \leq y \leq 1.99$

である上記(1)の発光ダイオード。

(15) 前記無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚は、0.1～3nmである上記(14)の発光ダイオード。

(16) 前記無機発光層は、硫化ストロンチウムとセシウムとを含有する上記(1)～(15)のいずれかの発光ダイオード。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の発光ダイオードは、陽電極と陰電極と、これらの電極間に少なくともエレクトロルミネッセンスを生じる無機発光層を有し、前記無機発光層と陰電極の間には、ホールをブロックするとともに電子を搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機電子注入輸送層を有し、前記無機発光層と陽電極との間には無機ホール注入輸送層を有し、この無機ホール注入輸送層は電子をブロックするとともにホールを搬送するための導通パスを有する高抵抗の無機ホール注入輸送層である。

【0014】このように、電子注入輸送機能を有する高抵抗の無機電子注入輸送層と、ホール注入輸送機能を有する高抵抗の無機ホール注入輸送層との間に、エレクトロルミネッセンスを発する無機発光層を配置することで、安価で、大面積の表示器に対応できるLEDを構成することができる。しかも薄膜工程による製造が可能のため、表示面形状の自由度が高く、薄型で、しかも長寿命の表示装置を得ることができる。

【0015】陰電極（電子注入電極）材料は、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、あるいはこれらの酸化物等を用いることが好ましい。また、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属の酸化物、フッ化物でもよい。合金系としては、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50at%）、Al・Li（Li：0.01～12at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20at%）等が挙げられる。電子注入電極層にはこれらの材料からなる薄膜、それらの2種類以上の多層薄膜が用いられる。

【0016】陰電極（電子注入電極）薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。陰電極の上には、さらに補助電極（保護電極）を設けてもよい。

【0017】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ等といった弊害が生じてくる。

【0018】補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0019】陰電極電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0020】陽電極（ホール注入電極）材料は、高抵抗の無機ホール注入輸送層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化スズ（SnO₂）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In₂O₃に対するSnO₂の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでのIn₂O₃に対するZnOの混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0021】陽電極（ホール注入電極）は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（ SiO_2 ）を含有していてもよい。酸化シリコン（ SiO_2 ）の含有量は、ITOに対する SiO_2 のmol比で0.5～10%程度が好ましい。 SiO_2 を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0022】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0023】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0024】本発明の発光ダイオードは、無機発光層と陰電極との間に、高抵抗の無機電子注入輸送層を有する。

【0025】このように、電子の導通パスを有し、ホールをブロックできる高抵抗の無機電子注入輸送層を無機発光層と陰電極との間に配置することで、無機発光層へ電子を効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0026】また、好ましくは高抵抗の無機電子注入輸送層の第2成分を、全成分に対して0.2～40mol%含有させて導電パスを形成することにより、陰電極（電子注入電極）から発光層側の有機層へ効率よく電子を注入することができる。しかも、無機発光層から電子注入電極側へのホールの移動を抑制することができ、無機発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。

【0027】本発明の発光ダイオードは、従来の有機EL素子や、LEDと同等かそれ以上の輝度を得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生もない。また、比較的高価な有機物質を用いることなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料を用いているので製造コストを低減できる。

【0028】高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したまま電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。

【0029】高抵抗の無機電子注入輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1～4eVであって、好ましくはLi、Na、K、Rb、C

sおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元素、または、好ましくはMg、CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有する。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムが Li_2O 換算で、50mol%以上含有されていることが好ましい。

【0030】高抵抗の無機電子注入輸送層は、さらに第2成分としてZn、Sn、V、Ru、SmおよびInから選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2～40mol%、より好ましくは1～20mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の状態であつてもよい。

【0031】高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0032】上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成（stoichiometric composition）であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成（non-stoichiometry）となつていてもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

【0033】高抵抗の無機電子注入輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0034】なお、高抵抗の無機電子注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0035】高抵抗の無機電子注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0036】高抵抗の無機電子注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～30nm、特に0.2～20nm、さらには0.2～10nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0037】上記の高抵抗の無機電子注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合

ターゲットを用いてもよい。

【0038】高抵抗の無機電子注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr、Ne、Xe、Kr等が使用できる。また、必要によりN₂を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加えO₂を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0039】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで0.1～10W/cm²の範囲が好ましく、成膜レートは0.5～10nm/min、特に1～5nm/minの範囲が好ましい。

【0040】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)～150℃程度である。

【0041】本発明の発光ダイオードは、上記発光層と、ホール注入層との間に、高抵抗の無機ホール注入輸送層を有する。

【0042】このように、ホールの導通パスを有し、電子をブロックできる高抵抗の無機ホール注入輸送層を無機発光層と陽電極(ホール注入電極)との間に配置することで、無機発光層へホールを効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0043】また、好ましくは高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分としてシリコンや、ゲルマニウム等の金属または半金属の酸化物を用い、これに仕事関数4.5eV以上、好ましくは4.5～6eVの金属や、半金属および/またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物のいずれか1種以上を含有させて導電パスを形成することにより、ホール注入電極から無機発光層側へ効率よくホールを注入することができる。しかも、無機発光層からホール注入電極側への電子の移動を抑制することができ、無機発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。

【0044】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは1～1×10¹¹Ω・cm、特に1×10³～1×10⁸Ω・cmである。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したままホール注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機ホール注入輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。この場合、シート抵抗は4端子法等により測定することができる。

【0045】主成分の材料は、シリコン、ゲルマニウムの酸化物であり、好ましくは(Si_{1-x}Ge_x)O_yにおいて0≤x≤1、

1.7≤y≤2.2、好ましくは1.7≤y≤1.99である。高抵抗の無機ホール注入輸送層の主成分は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。yがこれより大きくても小さくてもホール注入機能は低下してくる傾向がある。組成は、例えばラザフォード後方散乱、化学分析等で調べればよい。

【0046】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、さらに主成分に加え、仕事関数4.5eV以上の金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物を含有することが好ましい。仕事関数4.5eV以上、好ましくは4.5～6eVの金属は、好ましくはAu、Cu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種または2種以上である。これらは一般に金属としてあるいは酸化物の形で存在する。また、これらの炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物であってもよい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。これらの含有量は好ましくは0.2～40mol%、より好ましくは1～20mol%である。含有量がこれより少ないとホール注入機能が低下し、含有量がこれを超えると電子ブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。

【0047】上記金属または金属(半金属を含む)の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物および硼化物は、通常、高抵抗の無機ホール注入輸送層中に分散している。分散粒子の粒径としては、通常、1～5nm程度である。この導体である分散粒子同士との間で高抵抗の主成分を介してホールを搬送するためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0048】高抵抗の無機ホール注入輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0049】なお、高抵抗の無機ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくともよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0050】高抵抗の無機ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0051】高抵抗の無機ホール注入輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～100nm、より好ましくは0.2～30nm、特に0.2～10nm程度が好ましい。高抵抗の無機ホール注入輸送層がこれより薄くても厚くても、ホール注入輸送層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0052】上記の高抵抗の無機ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記主成分と金属または金属酸化物等のターゲットを別個にスパッタする多元

スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、主成分のターゲット上に上記金属または金属酸化物等の小片を配置し、両者の面積比を適当に調整することにより、組成を調整してもよい。

【0053】高抵抗の無機ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、成膜条件等は上記高抵抗の無機電子注入輸送層の場合と同様である。

【0054】発光層は、通常のEL素子と同様の材料により形成することができる。

【0055】好ましい発光層の材料としては、例えば、月刊ディスプレイ '98 4月号最近のディスプレイの技術動向 田中省作 p1~10に記載されているような材料を挙げることができる。具体的には、赤色発光を得る材料として、 ZnS 、 $Mn/CdSSe$ 等、緑色発光を得る材料として、 $ZnS:TbOF$ 、 $ZnS:Tb$ 、 $ZnS:Tb$ 等、青色発光を得るための材料として、 $SrS:Ce$ 、 $(SrS:Ce/ZnS)_n$ 、 $CaCa_2S_4:Ce$ 、 $Sr_2Ga_2S_5:Ce$ 等を挙げることができ

る。

【0056】また、白色発光を得るものとして、 $SrS:Ce/ZnS:Mn$ 等が知られている。

【0057】これらのなかでも、上記IDW(International Display Workshop)'97 X.Wu"Multicolor Thin-Film Ceramic Hybrid EL Displays" p593 to 596 で検討されている、 $SrS:Ce$ の青色発光層を用いることにより特に好ましい結果を得ることができる。

【0058】発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100~1000nm、特に150~500nm程度である。

【0059】発光層の形成方法は、気相堆積法を用いることができる。気相堆積法としては、スパッタ法や蒸着法等の物理的気相堆積法や、CVD法等の化学的気相堆積法を挙げることができる。これらのなかでもCVD法等の化学的気相堆積法が好ましい。

【0060】また、特に上記IDWに記載されているように、 $SrS:Ce$ の発光層を形成する場合には、 H_2S 雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により形成すると、高純度の発光層を得ることができる。

【0061】発光層の形成後、好ましくは加熱処理を行う。加熱処理は、基板側から電極層(陽電極/陰電極)、発光層と積層した後に行ってもよいし、基板側から電極層、発光層、電極層を形成した後にキャップアニールしてもよい。通常、キャップアニール法を用いることが好ましい。熱処理の温度は、好ましくは600~基板の焼結温度、より好ましくは600~1300℃、特に800~1200℃程度、処理時間は10~600

分、特に30~180分程度である。アニール処理時の雰囲気としては、 N_2 、 Ar 、 He または N_2 中に O_2 が0.1%以下の雰囲気好ましい。

【0062】本発明の発光ダイオードは、上記発光層と、陽電極との間に、無機ホール注入輸送層として無機絶縁性ホール注入輸送層を有してもよい。

【0063】この無機絶縁性ホール注入輸送層は、シリコンおよび/またはゲルマニウムの酸化物を主成分とする。

【0064】また、好ましくは、主成分の平均組成、より好ましくはラザフォード後方散乱により得られる主成分の平均組成を、 $(Si_{1-x}Ge_x)_O_y$ と表したとき

$$0 \leq x \leq 1$$

$$1.7 \leq y \leq 1.99$$

である。

【0065】このように、無機絶縁性ホール注入輸送層の主成分である酸化物を上記組成範囲とすることにより、陽電極から発光層側へ効率よくホールを注入することができる。しかも、発光層から陽電極への電子の移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、ホール注入輸送を目的としているため、逆バイアスをかけると発光しない。特に、時分割駆動方式など、高い発光輝度が要求されるディスプレイに効果的に応用できる。

【0066】本発明の発光ダイオードは、従来の有機EL素子やLEDと同等の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生もない。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。

【0067】酸素の含有量を表す y は、上記組成範囲となっていればよく、1.7以上であって1.99以下である。 y がこれより大きくても、 y がこれより小さくてもホール注入能が低下し、輝度が低下してくる。また、好ましくは、好ましくは1.85以上であって1.98以下である。

【0068】無機絶縁性ホール注入輸送層は、酸化ケイ素でも酸化ゲルマニウムでもよく、それらの混合薄膜でもよい。これらの組成比を表す x は、 $0 \leq x \leq 1$ である。また、好ましくは x は0.4以下、より好ましくは0.3以下、特に0.2以下であることが好ましい。

【0069】あるいは、 x は好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に0.8以上であってもよい。

【0070】上記酸素の含有量は、ラザフォード後方散乱により得られた膜中の平均組成であるが、これに限定されるのではなく、これと同等な精度が得られる分析方法であればいずれの手法を用いてもよい。

【0071】無機絶縁性ホール注入輸送層には、他に、

不純物として、スパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を好ましくは合計10at%以下、より好ましくは0.01~2wt%、特に0.05~1.5wt%程度含有していてもよい。これらの元素は1種でも2種以上を含有していてもよく、これらを2種以上用いる場合の混合比は任意である。

【0072】これらの元素はスパッタガスとして使用され、無機絶縁性ホール注入輸送層成膜時に混入する。これらの元素の含有量が多くなるとトラップ効果が極端に低下し、所望の性能が得られない。

【0073】スパッタガスの含有量は、成膜時の圧力と、スパッタガスと酸素の流量比、成膜レート等により、特に成膜時の圧力で決められる。スパッタガスの含有量を上記範囲とするためには、高真空側で成膜した方が好ましく、具体的には、1Pa以下、特に0.1~1Paの範囲が好ましい。

【0074】なお、無機絶縁性ホール注入輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。この場合は、有機層（発光層）界面側が酸素プアであることが好ましい。

【0075】無機絶縁性ホール注入輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0076】無機絶縁性ホール注入輸送層の膜厚としては、特に制限はないが、好ましくは0.05~10nm、より好ましくは0.1~5nm、特に1~5nm、あるいは0.5~3nm程度である。無機絶縁性ホール注入輸送層がこれより薄くても厚くても、ホール注入を十分には行えなくなってくる。

【0077】上記の無機絶縁性ホール注入輸送層の製造方法としては、スパッタ法、EB蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが可能であるが、スパッタ法が好ましい。

【0078】無機絶縁性ホール注入輸送層をスパッタ法で形成する場合、成膜条件等は上記高抵抗の無機電子注入輸送層の場合と同様である。

【0079】本発明の発光ダイオード素子は、無機のホール注入輸送層を設けることにより、耐熱性、耐候性が向上し、素子の長寿命化を図れる。また、比較的高価な有機物質ではなく、安価で入手しやすい無機材料を用いているので、製造が容易となり、製造コストを低減することができる。さらには、無機材料である電極との接続性も良好になる。このため、リーク電流の発生やダークスポットの発生を抑えることができる。

【0080】本発明の発光ダイオードは、例えば図1に示すように、基板1/ホール注入電極2/無機ホール注入輸送層3/発光層4/高抵抗の無機電子注入輸送層5/陰電極（電子注入電極）6とが順次積層された構成することができる。また、上記の積層順を逆にした、いわゆる逆積層構成としてもよい。これらは、たとえば、デ

イスプレーの仕様や作製プロセス等により、好適な態様を適宜選択すればよい。

【0081】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

【0082】さらに、素子の各構成層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0083】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0084】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0085】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0086】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0087】本発明において、発光ダイオードを形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0088】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色

を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0089】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0090】本発明の発光ダイオードは、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30V程度とされる。

【0091】本発明の発光ダイオードは、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0092】

【実施例】＜実施例1＞ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0093】この基板上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0094】ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O₃洗浄した後、スパッタ装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0095】ターゲットにSiO₂と、この上に所定の大きさのAuのペレットを配置して用い、高抵抗の無機ホール注入輸送層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr：30sccm、O₂：5sccmで、室温（25℃）下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2～2Pa、投入電力500Wとした。成膜した高抵抗の無機ホール注入輸送層の組成は、SiO_{1.9}にAuを4mol%含有するものであった。

【0096】次ぎに、真空状態を破らずスパッタ装置から蒸着装置に移し、ZnSとMnの共蒸着法によりZnS：Mnを0.3μmの厚さに真空蒸着した。特性の改善のためにAr中で650～750℃に加熱し、2時間のアニールを行った。

【0097】次いで、基板をスパッタ装置に移し、Li₂OにVを4mol%混合したターゲットを用い、高抵抗の無機電子注入輸送層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr：30sccm、O₂：5sccmで、室温（25℃）下、成膜レート1nm/min、動作圧力：0.2～2Pa、投入電力：500Wとした。成膜した無機電子注入輸送層の組成は、ターゲットとほぼ同様であった。

【0098】次いで、減圧を保ったまま、Alを200nmの厚さに蒸着し、陰電極とし、最後にガラス封止して発光ダイオードを得た。

【0099】得られた発光ダイオードを空気中で、10mA/cm²の定電流密度で駆動したところ、駆動電圧10

V、初期輝度は500cd/m²であった。また、4端子法により高抵抗の無機電子注入輸送層、高抵抗の無機ホール注入輸送層のシート抵抗を測定したところ、膜厚100nmでのシート抵抗は、それぞれ、1.5kΩ/cm²、4kΩ/cm²であり、抵抗率に換算すると1.5×10⁸Ω・cm、4×10⁸Ω・cmであった。

【0100】＜実施例2＞実施例1において、高抵抗の無機電子注入輸送層の組成を、Li₂OからNa、K、Rb、CsおよびFrのアルカリ金属元素、またはBe、Mg、Ca、Sr、BaおよびRaのアルカリ土類金属元素、またはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのランタノイド系元素から選択される1種以上の元素の酸化物に代えても同様の結果が得られた。

【0101】また、VからRu、Zn、SmおよびInから選択される1種以上の元素に代えても同様であった。

【0102】＜実施例3＞実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際、ターゲットにGeO₂と、このターゲット上に所定の大きさのAuのペレットを配置し、高抵抗の無機ホール注入輸送層を20nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはAr：30sccm、O₂：5sccmで、室温（25℃）下、成膜レート1nm/min、動作圧力0.2～2Pa、投入電力500Wとした。成膜した無機ホール注入輸送層の組成は、GeO₂にAuを2mol%含有するものであった。

【0103】その他は実施例1と同様にして発光ダイオード素子を得た。得られた素子を実施例1と同様にして評価したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

【0104】＜実施例4＞実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際にスパッタガスのO₂流量、および膜組成によりターゲットを変えてその主成分の組成をSiO_{1.7}、SiO_{1.95}、GeO_{1.96}、Si_{0.5}Ge_{0.5}O_{1.92}とした他は実施例1と同様にして発光ダイオードを作製し、発光輝度を評価したところほぼ同等の結果が得られた。

【0105】＜実施例5＞実施例1、2において、高抵抗の無機ホール注入輸送層の金属を、AuからCu、Fe、Ni、Ru、Sn、Cr、Ir、Nb、Pt、W、Mo、Ta、PdおよびCoのいずれか1種以上、またはこれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硼化物に代えても同等の結果が得られた。

【0106】＜実施例6＞実施例1において、高抵抗の無機ホール注入輸送層を成膜する際に、これに換えてターゲットにSiO₂を用い、無機絶縁性ホール注入層を2nmの膜厚に成膜した。このときのスパッタガスはArに対しO₂を5%混入して用いた、基板温度25℃、成膜レート1nm/min、動作圧力0.5Pa、投入電力5W/cm²とした。成膜したホール注入層の組成は、SiO

1.9 であった。

【0107】その他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。得られた発光ダイオードを実施例1と同様にして評価したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0108】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、比較的容易に大面積の表示装置を構成することができ、薄型、長寿命、低コストで、フルカラーのディスプレイにも対応可能な発光ダイオードを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光ダイオードの基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽電極
- 3 無機ホール注入層
- 4 発光層
- 5 高抵抗の電子注入輸送層
- 6 陰電極

【図1】

